

09/853, 314

Int. Cl.:

A 01 n

51

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES



PATENTAMT

Deutsche Kl.: 45 I, 17/08

52

10

11

21

22

43

44

# Auslegeschrift 1 642 122

Aktenzeichen: P 16 42 122.0-41 (R 45777)

Anmeldetag: 15. April 1967

Offenlegungstag: —

Auslegetag: 30. Juli 1970

Ausstellungspriorität: —

30

Unionspriorität

32

Datum: —

33

Land: —

31

Aktenzeichen: —

54

Bezeichnung:

Verfahren zur Herstellung von Granulaten für die Schädlungsbekämpfung

61

Zusatz zu: —

62

Ausscheidung aus: —

71

Anmelder:

Riedel-de Haen AG, 3016 Seelze

Vertreter: —

72

Als Erfinder benannt:

Eucken, Dipl.-Chem. Dr. Margaret, 3016 Seelze;  
Liebig, Dr.-Ing. Horst, 3050 Wunstorf;  
Walther, Dr. rer. agr. Karl Heinz, 3011 Garbsen;  
Schmitt, Dr. rer. nat. Hans, 3011 Gehrden

56

Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht gezogene Druckschriften:

—

DT 1 642 122

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung biocid wirksamer Granulate mit vorwiegenden Teilchendurchmessern zwischen 0,05 und 0,25 mm bei einem Wirkstoffgehalt zwischen 10 und 70 Gewichtsprozent, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man wäßrige Suspensionen, die neben Wirkstoff und Trägermaterial 0,5 bis 2 Gewichtsprozent eines wasserlöslichen, hochmolekularen, organischen Polymerisats enthalten, durch Sprühtrocknen granuliert.

Es sind bereits biocid wirksame Granulate bekannt, deren Korndurchmesser zwischen 0,5 und 1,5 mm liegen. Diese Produkte werden durch Vermahlen und Aussieben, durch Aufbringen der Wirkstoffe auf granuliertes Trägermaterial oder durch Granulieren auf hierfür üblichen Apparaten, wie z. B. Drehtrommeln, Strangpressen usw., hergestellt. Bei der Ausbringung benötigt man von derartigen Granulaten 40 bis 120 kg/ha, um eine gleichmäßige Bedekung der behandelten Fläche unter Erzielung der gewünschten Wirkung sicherzustellen.

Auf der Suche nach Möglichkeiten zur Herabsetzung der pro Flächeneinheit einzusetzenden Menge granulierter Schädlingsbekämpfungsmittel bietet sich der Einsatz feinerer Granulate mit höherem Wirkstoffgehalt an. Angestrebt werden hierbei Korndurchmesser unter 0,25 mm bis herab zu 0,05 mm. Die Herstellung von Granulaten mit noch geringerer Korngröße ist ohne Interesse, da die Produkte dann bereits Staubcharakter annehmen und während der Ausbringung durch zwängläufig auftretende Abtritt Schäden an Nachbarkulturen hervorrufen, die unbedingt vermieden werden müssen.

Von einem derartigen Granulat mit einem Korndurchmesser unter 0,25 mm würden z. B. im Falle der Verwendung eines üblichen Wuchsstoffherbicids als Wirkstoff bei einem Gehalt zwischen 10 und 60% nur noch 6 bis 10 kg/ha benötigt.

Die der Erfindung zugrunde liegende Aufgabe bestand daher in der Schaffung derartiger feinkörniger Granulate. Alle vom Stand der Technik her bekannten Verfahren zur Herstellung biocider Granulate führten nicht zu dem gewünschten Ergebnis. So werden durch das Aufziehen biocider Wirkstoffe auf vorgegebene Trägerstoffe nur Granulate mit einem Wirkstoffgehalt erreicht, der bei etwa 15 Gewichtsprozent liegt und nicht ohne Verklebung der einzelnen Körner gesteigert werden kann. Auch die Granulation in Rotationsstrommeln und Strangpressen liefert nur Granulate mit bedeutend größeren Körnern, wobei hier allerdings der Wirkstoffgehalt höher eingestellt werden kann. Auch die üblichen Mahlverfahren liefern zwar Granulate mit höheren Wirkstoffanteilen, jedoch zeigen die Mahlprodukte ein ungünstiges Verteilungsspektrum der auftretenden Korngrößen unter Ausbildung eines hohen Staubanteils.

Es wurde daher versucht, die feinkörnigen Granulate durch Sprühtrocknung herzustellen, wobei man jedoch auch hier zunächst auf größere technische Schwierigkeiten stieß. Das Versprühen wäßriger Suspensionen zur Erzielung trockener, rieselfähiger Produkte ist zwar bekannt, setzt jedoch eine pump- und sprühbare Grundsuspension voraus. Suspensionen mit niedrigem Feststoffgehalt führen beim Versprühen durchaus zu rieselfähigen Produkten;

diese enthalten jedoch große Mengen von Granulaten mit Teilchendurchmessern unter 0,05 mm und sind daher für den angestrebten Zweck unbrauchbar. Mit steigendem Feststoffgehalt in der Grundsuspension liefert die Zerstäubungstrocknung zwar auch Produkte mit Teilchen im gewünschten Größenbereich, jedoch nimmt in gleichem Maße die Pump- und Sprühbarkeit der Suspension ab. Da darüber hinaus bei der Herstellung biocider Granulate stark saugfähige Trägerstoffe zur Anwendung kommen, um auch mit öligen oder leicht schmelzenden Wirkstoffen trockene, abriebfeste, gut rieselfähige Granulate zu erzielen, stellen die für das Versprühen erforderlichen Grundsuspensionen hier nur noch thixotrope Pasten dar, die nicht mehr gepumpt und versprüht werden können.

Überraschenderweise wurde nunmehr gefunden, daß ein Zusatz von 0,5 bis 2 Gewichtsprozent eines wasserlöslichen, hochmolekularen, organischen Polymerisats zu den so beschaffenen thixotropen Grundsuspensionen die Thixotropie aufhebt und die Pasten in pumpfähige Suspensionen zurückverwandelt. Es gelingt somit, wäßrige Suspensionen, die neben 40 bis 60 Gewichtsprozent Wasser, 5 bis 30 Gewichtsprozent biocider Wirkstoffe, 10 bis 50% eines oder mehrerer saugfähiger Trägermaterialien sowie geringe Mengen sonst üblicher Hilfsstoffe enthalten und im allgemeinen nicht mehr pump- und sprühfähig sind, durch den erfindungsgemäßen Zusatz für ein Versprühen gebrauchsfähig zu machen. Man erhält hieraus nach der Sprühtrocknung Granulate mit überwiegenden Teilchendurchmessern zwischen 0,05 und 0,25 mm.

Als wasserlösliche, hochmolekulare, organische Polymerisate eignen sich Polyacryl- und methacrylamid, Polyacryl- und methacrylsäure bzw. deren Alkalisalze, Polyalkylenglycole, wie Polyäthylenoxyde und Polypropylenoxyde sowie insbesondere Polyvinylalkohol.

Als biocide Wirkstoffe seien beispielsweise genannt: Wuchsstoffherbicide, Bodenherbicide, Insekticide und Fungicide, wie z. B. 2,4-Dichlor-phenoxyessigsäure (2,4 D), 2,4-Dichlor-phenoxypropionsäure (2,4 DP), 2,4-Dichlor-phenoxybuttersäure, 2-Methyl-4-chlor-phenoxyessigsäure, 2-Methyl-4-chlor-phenoxybuttersäure, 4-Chlor-2-methyl-phenoxypropionsäure, 2,4,5-Trichlor-phenoxyessigsäure (2,4,5 T), 2,4,5-Trichlor-phenoxypropionsäure und Ester dieser vorgenannten Säuren, weiterhin 3-p-Chlorphenyl-1,1-dimethyl-harnstoff, 2,2-Bis-(p-chlorphenyl)-1,1,1-trichloräthan (DDT), Hexachlor-bicyclohepten-bisoxymethylen-sulfit (Thiodan), Hexachlor-cyclohexan (Lindan), Kupferoxichlorid, Kupfer-8-hydroxychinolin, Zinkäthylenbisdithiocarbamat (Zineb).

Als Trägermaterialien eignen sich alle für diesen Zweck bereits bekannten Produkte, wie Tone, z. B. Kaolinite, Attapulgit, Montmorillonite, ferner Talcum, Dolomit, Diatomeenerde, Gips, Kreide, Schiefermehl, Bentonite usw.

Weiterhin können den zur Versprühung vorgesehenen Grundsuspensionen noch geringe Mengen anderer für diesen Zweck bekannter Hilfsmittel einverleibt werden, wie Netz- und Dispergiermittel, Stärke, Casein, Polyphosphate, Gerbsäure, Borsäure, unlösliche organische Polymere usw.

## Beispiel 1

2,75 kg	2,4-Dichlor-phenoxyessigsäure-isobutylester,
2,25 kg	2,4,5-Trichlor-phenoxyessigsäure-hexylester,
14,8 kg	Schiefermehl,
10,2 kg	Bentonit,
27 kg	Wasser und
0,6 kg	Polyvinylalkohol

werden miteinander gemischt, wobei eine gut sprühbare, dünnflüssige Suspension erhalten wird. Beim Versprühen dieser Suspension bei einer Temperatur von 60 bis 65°C mit einer Leistung von 200 bis 250 kg/Std. erhält man ein Granulat, das zu 90 Gewichtsprozent Korngrößen zwischen 0,05 und 0,25 mm aufweist. Der Wirkstoffgehalt des erhaltenen Granulats beträgt 16,3 Gewichtsprozent.

Die Wiederholung des vorstehend beschriebenen Ansatzes, jedoch ohne Mitverwendung von Polyvinylalkohol, führt lediglich zur Bildung einer thixotropen, nicht pump- und sprühfähigen Paste. Diese Paste kann erst durch Zusatz von weiteren 43 kg Wasser in eine ausreichende pump- und sprühfähige Suspension übergeführt werden, wobei nach der Sprühtrocknung dieser Suspension unter den vorstehend genannten Bedingungen ein Granulat erhalten wird, das zu über 50 Gewichtsprozent aus Staub besteht und einen Wirkstoffgehalt von 16,3 Gewichtsprozent hat.

Das erfindungsgemäß hergestellte Granulat eignet sich beispielsweise zur Bekämpfung von Unkräutern im Getreideanbau, wobei das Ausbringen von 6 kg pro Hektar eine ausreichende Wirkung entfaltet. Das Ausbringen kann mit geeigneten Gerätetypen, wie z. B. Granulatgeräten, Pendel- oder Schleuderdüngstreuern, erfolgen. Auch eine Ausstreue vom Hubschrauber aus, bei einer Flughöhe von 3 bis 5 m, liefert befriedigende Ergebnisse.

## Beispiel 2

32 kg	2-Methyl-4-chlor-phenoxypropionsäure-n-butylester,
9 kg	2,4,5-Trichlor-phenoxyessigsäure-hexylester,
13,8 kg	Bentonit,
45,3 kg	Attapulgit,
150 kg	Wasser und
5 kg	Polyvinylalkohol

werden unter Bildung einer gut pump- und sprühbaren Suspension miteinander vermischt. Nach einer Sprühtrocknung, wie im Beispiel 1 beschrieben, erhält man ein Mikrogranulat, das zu 90 Gewichtsprozent Korngrößen zwischen 0,05 und 0,25 mm aufweist und einen Wirkstoffgehalt von 39% besitzt.

Die Wiederholung des im vorstehenden Absatz beschriebenen Ansatzes, jedoch ohne Mitverwendung von Polyvinylalkohol, führt wiederum lediglich zur Bildung einer nicht pump- und sprühfähigen Paste, die erst nach Zusatz weiterer 200 kg Wasser in eine Suspension übergeht, die dem Sprühtrockner zugeführt werden kann. Auch hierbei bildet sich nach der Sprühtrocknung ein Granulat, das 60 Gewichtsprozent Staubanteil enthält.

Die Anwendung des nach Absatz 1 erhaltenen Produktes erfolgt analog den im Beispiel 1 beschriebenen Methoden. Das Präparat besitzt neben einer Breitenwirkung gegen viele breitblättrigen Unkräuter eine besonders gute Wirkung gegen sogenannte schwer bekämpfbare Unkräuter, wie Ackerhohlnuss, Ehrenpreis, Taubnessel, Vogelmiere und Klettenlabkraut.

## Beispiel 3

10,7 kg	2,4-Dichlor-phenoxypropionsäure-n-butylester,
3,06 kg	2,4-Dichlor-phenoxyessigsäure-isobutylester,
20,24 kg	Attapulgit,
1,78 kg	Polyvinylalkohol,
64 kg	Wasser

werden miteinander verrührt, wobei eine pump- und sprühfähige Suspension erhalten wird. Diese Suspension liefert nach der Sprühtrocknung, wie im Beispiel 1 beschrieben, ein Granulat mit einem Gehalt von 80 Gewichtsprozent an Körnern mit Teilchendurchmessern zwischen 0,05 und 0,25 mm. Der Wirkstoffgehalt des erhaltenen Granulats beträgt 38,6 Gewichtsprozent.

Das so erhaltene Präparat zeichnet sich besonders zur Bekämpfung von breitblättrigen Unkräutern im Getreidebau aus. Ferner kann es zur Unkrautbekämpfung in Zierrasen verwendet werden und zu diesem Zweck beispielsweise in Portionsdosen mit Zerstäubungsaufsatz abgefüllt werden.

## Beispiel 4

460 kg	2-Methyl-4-chlor-phenoxyessigsäure-iso-octylester,
193 kg	2,4,5-Trichlor-phenoxyessigsäure-hexylester,
1410 kg	Bentonit,
3580 kg	Schiefermehl,
116 kg	Polyvinylalkohol,
4240 kg	Wasser

werden zu einer Suspension verrührt, die ausgezeichnet pump- und sprühfähig ist. Nach der Zerstäubungstrocknung liefert diese Suspension ein Mikrogranulat, das zu 95 Gewichtsprozent Körner mit einem Durchmesser zwischen 0,05 und 0,25 mm enthält. Der Wirkstoffgehalt des Granulats liegt bei 11 Gewichtsprozent. Die Anwendung dieses Präparats kann ähnlich der des im Beispiel 2 beschriebenen erfolgen.

## Beispiel 5

90 kg	2-Methyl-4-chlor-phenoxyessigsäure-iso-octylester,
73 kg	2,4-Dichlor-phenoxyessigsäure-n-butylester,
500 kg	Schiefermehl,
158 kg	Attapulgit,
160 kg	Bentonit,
20 kg	Polyvinylalkohol,
950 kg	Wasser

werden miteinander verrührt und liefern hierbei eine gut pump- und sprühhfähige Suspension. Nach der Sprühtrocknung erhält man ein Granulat, das zu 85 bis 90% Körner mit einem Durchmesser von 0,05 bis 0,25 mm aufweist, die einen Wirkstoffgehalt von 16,3 Gewichtsprozent besitzen.

## Beispiel 6

In nachfolgender Tabelle werden eine Reihe weiterer herbicider, insekticider und fungicider Zubereitungen beschrieben, die nach der Sprühtrocknung, wie im Beispiel 1 beschrieben, Granulate mit den angegebenen Eigenschaften liefern:

Zur Versprühung geeignete Grundsuspension	Anteil an Körnern im Granulat mit Teilchen- durchmessern zwischen 0,05 und 0,25 mm	Wirkstoffgehalt des Granulats
0,318 kg 2-Methyl-4-chlor-phenoxypropionsäure-n-butylester, 0,368 kg 2,4,5-Trichlor-phenoxypropionsäure-n-butylglykol- ester, 1,254 kg Attapulgit, 0,06 kg Polyvinylalkohol, 3,7 kg Wasser	80%	34%
5,8 kg 2,4-Dichlor-phenoxyessigsäure, 5,8 kg 2-Methyl-4-chlor-phenoxyessigsäure in einer Kugel- mühle feinstvermahlen mit 0,3 kg Alkylsulfonat und 15 kg Wasser, 51 kg Schiefermehl, 35,4 kg Bentonit, 2 kg Polyvinylalkohol, 75 kg Wasser	95%	11,6%
10,8 kg 2,4-Dichlor-phenoxyessigsäure, 8,25 kg 2,4,5-Trichlor-phenoxyessigsäure, 0,375 kg Alkylsulfonat, 25 kg Wasser in der Kugelmühle feinstvermahlen, 127 kg Schiefermehl, 3 kg Polyvinylalkohol + 115 kg Wasser	95%	12,7%
0,144 kg 2,4-Dichlor-phenoxyessigsäure, 0,106 kg 2,4,5-Trichlor-phenoxyessigsäure, gelöst in 2 kg Wasser unter Zusatz von 0,06 kg Kaliumhydroxyd, 1,45 kg Schiefermehl, 0,2 kg Attapulgit, 0,04 kg Polyvinylalkohol	85%	15,5%
0,835 kg 2,6-Dichlor-benzonitril, 2,67 kg Bentonit, 2,0 kg Schiefermehl, 0,165 kg Polyvinylalkohol, 5 kg Wasser	90%	16,7%
2,8 kg 2,6-Dichlor-thiobenzamid, 2,1 kg Bentonit, 0,1 kg Polyvinylalkohol, 4,0 kg Wasser	90%	56%
0,335 kg 2,4-Dichlor-phenoxypropionsäure, 0,335 kg 2,6-Dichlor-benzonitril, 0,335 kg Bentonit, 0,49 kg Schiefermehl, 0,025 kg Alkylsulfonat, 0,08 kg Polyvinylalkohol, 1,9 kg Wasser	90%	48%
0,83 kg 2,6-Dichlor-benzonitril, 2,75 kg 2-Methyl-4-chlor-phenoxypropionsäure-hexylester, 5,59 kg Bentonit,	85%	36%

Zur Versprühung geeignete Grundsuspension		Anteil an Körnern im Granulat mit Teilchen- durchmessern zwischen 0,05 und 0,25 mm	Wirkstoffgehalt des Granulats
0,30 kg 12,0 kg	Polyvinylalkohol, Wasser		
7,5 kg 7,5 kg 21,6 kg 14,3 kg 1,45 kg 47,5 kg	O,O-Dimethyl-S(N)-methyl-carbamid)-methyl- dithio-phosphorsäureester werden in Alkohol gelöst. Diese Lösung wird zu einer An- mischung aus Kaolin, Bentonit, Polyvinylalkohol und Wasser gerührt	80%	16,7%
270 kg 30 kg 30 kg 222 kg 48 kg 350 kg	einer Koordinationsverbindung von 1 Teil Zink- äthylenbisdithiocarbamat und 8 Teilen Mangan- äthylenbisdithiocarbamat, Ca-Ligninsulfonat, Polyglykol, Kaolin, Kalkspat, Wasser	98%	45%
950 kg 20 kg 65 kg 265 kg 700 kg	feinst vermahlendes Kupferoxychlorid, Alkylsulfonat, Polyäthylenglykol, Kreide, Wasser	97%	73%

#### Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung von Granulaten für die Schädlingsbekämpfung mit überwiegenden Teilchendurchmessern von 0,05 bis 0,25 mm und einem Wirkstoffgehalt zwischen 10 und 70 Gewichtsprozent, dadurch gekennzeichnet, daß man wäßrige Suspensionen, die neben Wirkstoff und Trägermaterial 0,5 bis 2 Gewichts-

prozent eines wasserlöslichen, hochmolekularen, organischen Polymerisats enthalten, durch Sprühtrocknen granuliert.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man wäßrige Suspensionen, die neben Wirkstoff und Trägermaterial 0,5 bis 2 Gewichtsprozent eines Polyvinylalkohols enthalten, durch Sprühtrocknen granuliert.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**